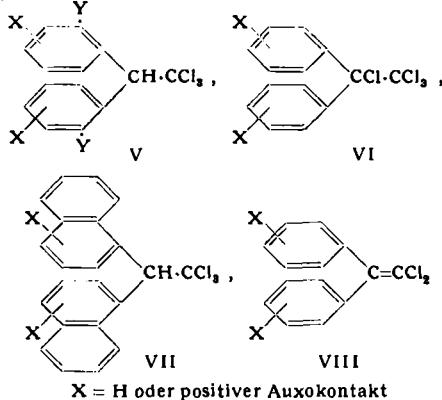
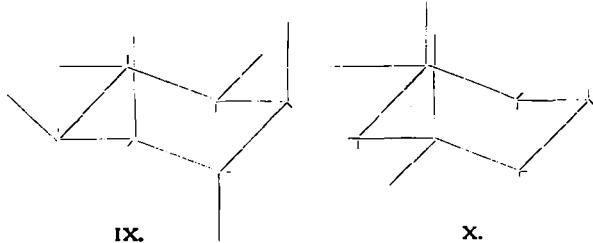


Betrachtungen an *Stuart*-Modellen von DDT-Analogen, gemeinsam mit *H. O. Otto*, lassen erkennen, daß der sterische Bau einige aus dem Bild der Projektionsformel nicht oder kaum hervorgehende Besonderheiten aufweist. Die Konfiguration von DDT-Analogen kann durch Substitution an bestimmten Stellen der Benzolringe grundlegend verändert werden, so daß sich manche DDT-Analogen trotz ähnlich erscheinender Konstitution in ihrem räumlichen Bau, der Lage der Ringebenen usw. stark unterscheiden. Besonders groß sind diese Unterschiede hinsichtlich der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der CCl_3 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe; z. B. ist am Modell die „freie Drehbarkeit“ bei o-Substitutionsprodukten von DDT-Derivaten (V) und bei allen Äthylen-Verbindungen (VIII) behindert bzw. aufgehoben. Als Ausdruck für die Unterschiede im räumlichen Bau der DDT-Analogen diente der Grad der „freien Drehbarkeit“ der aromatischen Ringe und der CCl_3 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe. Es zeigte sich, daß eine völlige Parallelität zwischen dem Grad der „freien Drehbarkeit“ (*Stuart*-Modelle) und der kontakt-insektiziden Wirksamkeit der DDT-Analogen besteht. Alle DDT-Analogen mit „behinderter freier Drehbarkeit“ (d. h. die beiden aromatischen Ringe und die CCl_3 -, CHCl_2 - bzw. $\text{CCl}=\text{CCl}_2$ -Gruppe sind am Modell nicht mehr frei drehbar) zeigen keine Wirksamkeit: z. B. Derivate von V bis VIII.



Für die HCH-Gruppe wurden ebenfalls Betrachtungen über Konfiguration und Wirkung angestellt, indem der räumliche Bau



und die kontaktinsektizide Wirksamkeit von 40 Polyhalocyclohexanen miteinander verglichen wurden. Nur Polyhalocyclohexane und verwandte Verbindungen mit einer Konfiguration, die der des γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlor-cyclohexans (Gammexans)

entspricht oder hinsichtlich der Stellung einiger Halogenatome²⁾ ähnlich ist, besitzen kontakt-insektizide Wirksamkeit: z. B. HCH-Analoge mit Halogenatomen in Stellung 1e2e3e4p5p6p (IX) oder 2ep6p (X).

R. [VB 498]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Hagen

am 28. September 1958

C. NEUBERG, Brooklyn: *Löslichmachung schwerlöslicher Stoffe in der Natur*.

Aus einer wäßrigen CaCl_2 -Lösung fällt nucleinsaures Natrium zunächst Calciumnucleinat, das bei weiterem Zusatz des Füllungsmittels wieder in Lösung geht. Diese Erscheinung ist nicht nur auf das nucleinsaure Calcium beschränkt; es zeigte sich, daß auch viele andere unlösliche Salze, z. B. CaCO_3 und CaSiO_3 , in Gegenwart von nucleinsaurem Natrium in Wasser bei neutralem oder alkalischem pH löslich sind. Selbst BaSO_4 kann aus solchen Lösungen nicht ausgefällt werden. In manchen Fällen gelingt auch die Wiederauflösung an sich schwerlöslicher Salze in Nucleinat-Lösungen, z. B. von Calcium- und Magnesiumphosphat. Dabei zeigen Ribo- und Desoxyribonucleinsäure im allgem. gleiches Verhalten.

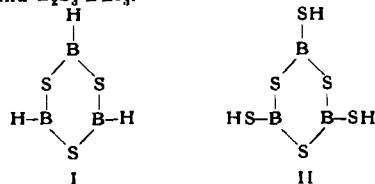
Diese Erscheinungen stehen wahrscheinlich in Zusammenhang mit der Fähigkeit der nucleinsauren Alkalialze, verhältnismäßig leicht dissoziierende Anlagerungsverbindungen zu bilden, wie sie sich z. B. in der Drehungsänderung bei Zusatz von Glycerin und Propylenglykol zeigen. Ein Tetranucleotid hat 15 potentielle komplexbildende Gruppen, so daß sich dafür sehr viele Möglichkeiten ergeben.

Nucleotide sind ebenfalls zur Lösung schwerlöslicher Substanzen befähigt. Adenosintriphosphorsaures Natrium hält bei neutralem pH u. a. die Phosphate und Silicate des Zn, Mn, Ni und Fe in Lösung, und *Turnbulls Blau* wird unter Verlust der Farbe gelöst. Diese Löslichkeitsbeeinflussung zeigen auch andere Substanzen, z. B. die in Hefe und Pflanzen vorkommenden Polyposphate und manche Zuckerphosphate. So ist NH_4MgPO_4 in Lösungen von Glukose-1,6-diphosphat und Glukose-6-phosphat, nicht jedoch von Glukose-1-phosphat löslich. Die Natur stellt also viele Mechanismen bereit, die Unlösliches löslich machen und die zweifellos ihre große Bedeutung für Aufnahme und Transport von Mineralstoffen in Tier und Pflanze haben. Die Pflanzenwurzel scheidet Nucleinsäuren aus, die zum Aufschluß der Bodenmineralien beitragen dürfen. Phosphorglycerinsäure, das erste faßbare Produkt der Assimilation, löst bei neutraler Reaktion Calciumphosphat, das bei Zutritt von Phosphatase, also nach Spaltung der Phosphorglycerinsäure wieder ausfällt. Auch bei P-freien Stoffen, wie den Alkalinalzen der Polyuronsäuren und gepaarten Glucuronsäuren, ferner den Salzen fast aller Verbindungen des Tricarboxylsäure-Cyclus findet man ähnliche Lösungseffekte. Mag auch die Konzentration der lösenden Stoffe jeweils nur klein sein, so ist das kein Beweis gegen ihre physiologische Rolle: denn bei einem schnellen Wechsel zwischen gelöstem und ungelöstem Zustand und bei der steten biochemischen Neubildung der lösenden Agentien kann es auch bei kleinen Konzentrationen zu erheblichen Transportleistungen kommen. A.— [VB 512]

²⁾ In IX und X befindet sich je 1 Halogen-Atompaar in der sog. meta-p-Stellung (= meta-Stellung p-gebundener Halogen-Atome).

Rundschau

Derivate des „Borsulfols“, $\text{B}_2\text{H}_3\text{S}_3$ (I), erkannten *E. Wiberg* und *W. Sturm* in den schon früher¹⁾ beschriebenen Verbindungen $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{BCl}_3$ und $\text{B}_2\text{S}_3 \cdot \text{BBr}_3$.



Leitet man in eine kräftig siedende Lösung von Borbromid in Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff ein, so entsteht die Metathioborsäure statt in der dimeren in der beständigeren trimeren Form II. Behandelt man diese Lösung von frisch bereitetem trimeren Metathioborsäure in Schwefelkohlenstoff mit Bortrichlorid, so bildet sich gemäß dem Schema $>\text{B}-\text{SH} + \text{Cl}-\text{B}< \rightarrow >\text{B}-\text{Cl} + \text{HS}-\text{B}<$ Trichloro-borsulfol, $(\text{BClS})_3$. Tribromo-bor-

¹⁾ A. Stock u. M. Blix, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 3099 [1901].

sulfol, $(\text{BBrS})_3$, entsteht über die Metathioborsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Bortribromid in Schwefelkohlenstoff bei -15°C . Die dargestellten Halogenverbindungen hydrolysieren an feuchter Luft sehr rasch. Schon bei Raumtemperatur setzt eine merkliche Disproportionierung in $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BCl}_3$ bzw. $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BBr}_3$ ein. (Z. Naturforschg. 8b, 529, 530 [1953]). — Ro.

Zur kolorimetrischen Bestimmung von Ammoniak und von Cyanat wird von *J. M. Kruse* und *M. G. Mellon* ein Pyridin-Pyrazolon-Reagens verwendet. Sie stellen in 50 ml der Probe einen pH von $\sim 3,7$ ein, geben 10 ml eines Acetatpuffers vom pH 3,7 und 0,9 ml einer 3 proz. Lösung von Chloramin T zu und setzen nach 90 sec 30 ml des Reagens zu (5 Teile einer Lösung von 0,63 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in 250 ml Wasser kurz vor Gebrauch mit einem Teil einer frisch bereiteten 0,1 proz. Lösung von Bis-(3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon) in Pyridin gemischt). Mit Ammoniak entwickelt sich eine purpurfarbene Verbindung, die nach 60 sec mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert wird. Die Extinktion wird bei $450 \mu\text{m}$ gemessen. 0,05—2,5 Teile Ammoniak in 1 Mill.